

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16L11/04, A61L29/04, A61L29/12,
B32B 1/08, A61M25/00, A61L31/04, A61L31/12

According to International Patent Classification (IPC) r to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16L11/04, A61L29/04, A61L29/12,
B32B 1/08, A61M25/00, A61L31/04, A61L31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-132739 A (Terumo Corporation), 07 May, 1992 (07.05.92), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP 9-254339 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 9-103493 A (Fresenius AG), 22 April, 1997 (22.04.97), Full text; Figs. 1 to 3 & DE, 19534413, C & AU, 6430096, A & AU, 6430096, A1 & BR, 9603731, A	1-19
A	JP 9-123314 A (Fresenius AG), 13 May, 1997 (13.05.97), Full text; Figs. 1 to 2 & DE, 19534455, C & DE, 19534455, C1 & AU, 6213496, A & EP, 765740, A2 & BR, 9603732, A & US, 5928744, A1	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 December, 2000 (18.12.00)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT12A159	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06493	国際出願日 (日.月.年) 22.09.00	優先日 (日.月.年) 21.04.00
出願人(氏名又は名称) 株式会社 クラレ		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F16L11/04, A61L29/04, A61L29/12,
B32B 1/08, A61M25/00, A61L31/04, A61L31/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F16L11/04, A61L29/04, A61L29/12,
B32B 1/08, A61M25/00, A61L31/04, A61L31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-132739, A (テルモ株式会社) 07. 5月. 1992 (07. 05. 92) 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 9-254339, A (日本合成ゴム株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

溝渕 良一



3N

7721

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-103493, A (プレゼニウス アクチェンゲゼ ルシャフト) 22. 4月. 1997 (22. 04. 97) 全文, 図1-3 &DE, 19534413, C & AU, 6430096, A &AU, 6430096, A1 & BR, 9603731, A	1-19
A	JP, 9-123314, A (プレゼニウス アクチェンゲゼ ルシャフト) 13. 5月. 1997 (13. 05. 97) 全文, 図1-2 &DE, 19534455, C & DE, 19534455, C1 &AU, 6213496, A & EP, 765740, A2 &BR, 9603732, A & US, 5928744, A1	1-19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81808 A1

(51) 国際特許分類: F16L 11/04, A61L 29/04, 29/12,
B32B 1/08, A61M 25/00, A61L 31/04, 31/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06493

(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 22 日 (22.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-120270 2000 年 4 月 21 日 (21.04.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622
岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). 川澄化学

工業株式会社 (KAWASUMI LABORATORIES, INC.)
[JP/JP]; 〒140-8555 東京都品川区南大井3丁目28番15
号 Tokyo (JP).

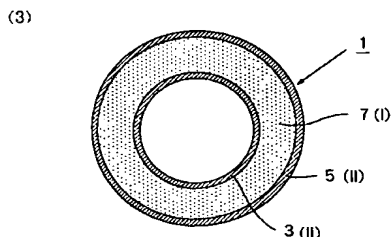
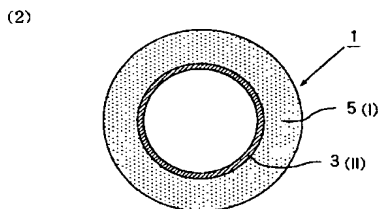
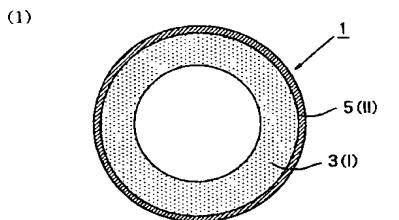
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤枝幸弘
(FUJIEDA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉
敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内 Okayama
(JP). 大串真康 (OGUSHI, Masayasu) [JP/JP]. 福田始
弘 (FUKUDA, Motohiro) [JP/JP]. 善当利行 (ZENTO,
Toshiyuki) [JP/JP]; 〒305-0841 茨城県つくば市御
幸が丘41 株式会社 クラレ内 Ibaraki (JP). 和田功
一 (WADA, Koichi) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県鹿島
郡神栖町東和田36番地 株式会社 クラレ内 Ibaraki
(JP). 市川俊二 (ICHIKAWA, Toshiji) [JP/JP]. 石田
彰 (ISHIDA, Akira) [JP/JP]; 〒879-7153 大分県大野郡

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYERED TUBE AND MEDICAL SUPPLY COMPRISING MULTILAYERED TUBE

(54) 発明の名称: 多層チューブ及び多層チューブからなる医療用具



(57) Abstract: A tube having a multilayer structure composed of at least two layers which differ from each other in composition and each comprises a resin composition comprising a polypropylene resin and at least one copolymer selected from the group consisting of hydrogenated block copolymers obtained by hydrogenating a block copolymer comprising a polymer block derived from a vinyl aromatic compound and an isoprene and/or butadiene polymer block and of hydrogenated copolymers obtained by hydrogenating a copolymer of a vinyl aromatic compound and butadiene. The multilayered tube is excellent in flexibility and nonkinking properties and withstands high-pressure steam sterilization. It generates no harmful gases upon incineration and is highly bondable to other tubes by fusion or with a solvent. It is usable as a multilayered medical tube.

[続葉有]

WO 01/81808 A1



三重町大字玉田7番地の1 川澄化学工業株式会社内
Oita (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(74) 代理人: 弁理士 小池信夫(KOIKE, Nobuo); 〒141-0032 東京都品川区大崎4丁目3番2号 秋葉ビル302 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ポリプロピレン系樹脂と、ビニル芳香族からなる重合体ブロックとイソプレン及び／又はブタジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体、並びにビニル芳香族化合物とブタジエンとの共重合体を水素添加して得られる水添共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体からなる樹脂組成物から構成され、組成の異なる少なくとも2層からなる多層チューブとする。

この多層チューブは、柔軟性及び耐キック性に優れ、さらに耐高圧蒸気滅菌性を有し、しかも焼却した際に有毒ガスを発生させることのない他のチューブ等と熱溶着性または溶剤接着性に優れた医療用多層チューブとして使用可能である。

明 細 書

多層チューブ及び多層チューブからなる医療用具

技術分野

本発明は、多層チューブ及び多層チューブからなる医療用具に関する。より詳しくは、柔軟性、透明性、耐キック性及び耐鉗子性に優れ、さらに耐高圧蒸気滅菌性を有し、他の異径のチューブ、コネクター及びジョイント類等との接続性に優れた医療用多層チューブに関する。

本発明の多層チューブは、例えば血液回路、血液バッグ、薬液バッグ、輸血・輸液セット、カテーテル等の医療用具の構成部材として好適に使用される。

背景技術

従来より、ポリ塩化ビニルは、産業用途、一般家庭用途のみならず、医療・福祉用途に広く使用されており、特にディスポーザブル医療用具の大部分がポリ塩化ビニルを用いて製造されている。しかしながら、軟質ポリ塩化ビニルには、ジオクチルフタレート（DOP）等の可塑剤が比較的多量に添加されており、血液または輸液剤への可塑剤の溶出という問題が医療用具の安全性の面から指摘されている。

一方、感染防止の観点から、医療用具のディスポーザブル化が進められており、使用後にこれらの医療用具を焼却処分しなければならないことが法的に義務づけられている。ポリ塩化ビニルは、十分な酸素を供給し、かつ850～900℃程度の温度で燃やすと、最終的に二酸化炭素、水及び塩化水素になり、ダイオキシン等の有毒塩素系物質をほとんど発生しなくなるとされているが、現実には、高温に耐え得る焼却炉の不足、焼却能力が不足の小型焼却炉の存在、ダイオキシン処理装置の不足等の理由から、ダイオキシンや他の有毒塩素系物質による環境汚染の問題がしばしば生じている。

このため、最近では、医療用具、産業用途及び一般家庭用途の素材として軟質塩化ビニルを他の材料へ置換することが検討されている。

ポリ塩化ビニルを含まない医療用チューブの材料として、ポリエチレン（PE

）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVAC）、ポリエチルメタアクリレート（PEMA）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレン共重合体の水素添加物（スチレン系熱可塑性エラストマー）等が検討されている。

例えば、柔軟性に優れ、医療用に適した成形物を与える樹脂組成物としては、特開平4-158868号公報（文献1）、特開平4-159344号公報（文献2）、特開平8-131537号公報（文献3）に、オレフィン系樹脂とスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物（スチレン系熱可塑性エラストマー）及びスチレン-イソプレンブロック共重合体の水添物からなる樹脂組成物（スチレン系熱可塑性エラストマー）が提案されている。

また、特開平9-103493号公報（文献4）、特開平9-123314号公報（文献5）には、基材層と接着層からなり、当該接着層は、オートクレーブ滅菌温度（121℃）以上で寸法的に安定ではなく、121℃のオートクレーブ滅菌の間に他の径の異なるチューブとの接続圧力下で流れる傾向を有する材料より構成した多層チューブが記載されている。

（1）しかしながら、基本的に、前記PE、EVAC、PEMAからなるチューブは、柔軟性はあるが単一の組成では、キンク（チューブが折れたり振じれたりして、チューブ内面同士が密着した状態となることを云う。）しやすいという問題がある。

（2）また前記スチレン系熱可塑性エラストマーの単一組成ないしこれを60質量%以上含む樹脂組成物は、柔軟性はあるが高圧蒸気滅菌（オートクレーブ滅菌）すると表面に粘着性を帯び、血液との接触面に使用するには適さないものであり、また、鉗子などにクランプした場合チューブ内面同士が粘着して、クランプを開放した際のチューブの復元性が悪くなるという問題がある。

（3）さらに前記PPの単一組成及びこれを40質量%以上含む樹脂組成物からなるチューブは、剛性が高すぎて柔軟性に乏しくキンクしやすいという問題がある。

また、上記の文献1～文献3に記載された樹脂組成物は、柔軟性に優れた成形物を与え、しかも成形物を焼却してもダイオキシンのような有毒ガスの発生を伴

わないという特徴を有している。しかしながら、かかる樹脂組成物から得られる単層チューブは、まず①柔軟性に重点を置いた場合、スチレン系熱可塑性エラストマーの割合が多くなり、オートクレーブ滅菌後のチューブの断面形状の変形やチューブ同士の癒着が起きるなどの耐熱性の不足、または鉗子で閉止後、鉗子を開放した際のチューブの復元性の不足と云う問題が無視できなくなり、一方、②耐熱性、耐鉗子性に重点を置いた場合、スチレン系熱可塑性エラストマーの割合が少なくなり、柔軟性が不足するなどの医療用チューブとして十分満足できるものではなく、この点においてさらなる改良が求められている。

多層チューブにおいては、接続の確実性という点を考慮すると、熱溶着あるいは溶剤接着であることが最も好ましいが、文献4ないし文献5に記載の多層チューブは、上記のように接着層がオートクレーブ滅菌温度（121℃）以上で寸法的に安定ではなく、121℃のオートクレーブ滅菌の間に他の径の異なるチューブとの接続圧力下で流れる傾向を有する材料より構成し、チューブ間の「プレス嵌め」により接続されている。したがって粘着性により密着しているため、当該嵌合部分は、小さな力で外れやすい。また、オートクレーブ滅菌の熱により粘着力が発生するため、滅菌時、又はそれ以前の加工段階において当該嵌合部が外れる恐れがあり、医療用具を目的とした生産には、適していないものとする。

以上のごとく、高圧蒸気滅菌可能な医療用チューブとして要求される性能としては、以下の条件を具備することが好ましい。

すなわち、（a）チューブを折り曲げた時にキックや曲りぐせが発生せず適度の柔軟性を有すること、（b）高圧蒸気滅菌しても表面に粘着性を帯びず、形状、寸法等の変化がないこと、及び（c）チューブを他の径の異なるチューブや射出成形部品と接続する時に熱溶着や溶剤接着等が可能であること、である。

以上のごとく、本発明の目的は、透明性、柔軟性、耐キック性、耐鉗子性及び耐熱性に優れ、可塑剤の溶出がなく、しかも焼却した際に有毒ガスを発生させることのない多層チューブ及び多層チューブからなる医療用具を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記観点から鋭意検討した結果、ポリプロピレン系樹脂と、ビ

ニル芳香族化合物からなる重合体ブロックとイソプレン及び／又はブタジエン重合体ブロックとの水添ブロック共重合体との樹脂組成物、並びにビニル芳香族化合物とブタジエンとの共重合体の水添物から選ばれる少なくとも１種の共重合体からなる、組成の異なる層からなる多層チューブ、並びに当該多層チューブからなる医療用具を提供することにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に従えば、以下の発明〔１〕及び〔２〕が提供される。

〔１〕 ２以上の層から構成される多層チューブであって、

当該層の少なくとも１層は、

ポリプロピレン系樹脂（ａ）５～４０質量％と、

ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック（Ａ）とイソプレン重合体ブロック（Ｂ）からなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体（ｂ１）、

ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック（Ａ）とイソプレン及びブタジエンの重合体ブロック（Ｃ）からなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体（ｂ２）、

ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック（Ａ）とブタジエン重合体ブロック（Ｄ）からなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体（ｂ３）、並びに、

ビニル芳香族化合物及びブタジエンの共重合体を水素添加して得られる水添共重合体（ｂ４）からなる群から選ばれる少なくとも１種の共重合体（ｂ）５～６０質量％との樹脂組成物からなる層（Ｉ）であり、

他の少なくとも１層は、

ポリプロピレン系樹脂（ａ）４５～１００質量％と、

上記共重合体（ｂ）５～５５質量％との樹脂組成物からなる層（Ⅱ）であり、かつ

上記層（Ⅰ）が内層及び外層の一方の層を形成し、上記層（Ⅱ）が他方の層を形成するか、又は層（Ⅰ）が中間層を形成し、層（Ⅱ）が内層及び外層を形成することを特徴とする多層チューブ。

〔２〕 上記の多層チューブを他の部材に接続してなる医療用具。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の多層チューブ１を示す横断面図であり、第２図は、本発明の多層チューブを他の径の異なる接続部材に接続した医療用具の一部拡大縦断面図であり、第３図は、本発明の多層チューブを他の径の異なる接続部材に接続した医療用具の一部拡大縦断面図である。

図において、１は多層チューブ、３は内層、５は外層、７は中間層、５０は接続部材、５５は接続部材の内表面、５７は接続部材の外表面、Ⅰは、層（Ⅰ）、ⅠⅠは、層（Ⅱ）を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の多層チューブを構成するポリプロピレン系樹脂（ａ）としては、公知のものを使用することができ、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン及びブロックポリプロピレンのいずれであってもよい。また、ポリプロピレン系樹脂（ａ）は、単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。ポリプロピレン系樹脂（ａ）の溶融粘度は、基本的にASTMD-1238に従って230℃、荷重2160gにおいて測定したときのメルトフローレート（MFR）が0.1～500の範囲内にあるものが好ましく、0.1～200の範囲内にあるものがより好ましい。

かかるポリプロピレン系樹脂において、層（Ⅰ）に使用するポリプロピレン系樹脂としては、曲げ弾性率が200～400MPa（結晶化度30～40%、分子量50,000～200,000）のものが好ましく、層（Ⅱ）に使用するポリプロピレン系樹脂としては、曲げ弾性率が500～900MPa（結晶化度50%以上、分子量100,000～500,000）のものを使用するのが好ましい。

なお、層（Ⅰ）は、基本的には、多層チューブにおいて、基材となる構成部分を形成する層であり、層（Ⅱ）は、当該多層チューブを他の部品と接続して医療用具を形成する場合に接続層の役割をはたす層である。

層（Ⅰ）に配合するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率を上記の範囲のものと

することにより、チューブに柔軟性と耐キック性を付与することができる。曲げ弾性率が200MPa未満の場合には、柔らかすぎてこしがなくなり、400MPaを超えると、チューブを折り曲げた時にキック及び曲りぐせが生じやすいので好ましくない。

また、層(II)に配合するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率を上記の範囲とすることにより、層(II)にこしをもたせて高圧蒸気滅菌時に層(II)が流動するのを防止することができる。

本発明で使用する共重合体(b)は、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(A)と、イソプレン及び／又はブタジエンの重合体ブロック((B)～(D))からなる共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体((b1)～(b3))であるか、又はビニル芳香族化合物及びブタジエンからなる共重合体を水添して得られる水添共重合体(b4)である。

水添ブロック共重合体((b1)～(b3))として好ましくは、ビニル芳香族化合物がスチレンであり、スチレンーイソプレンースチレンの共重合体の水素添加物(b1)、スチレンーイソプレン／ブタジエンースチレンの共重合体の水素添加物(b2)、スチレンーブタジエンースチレンの共重合体の水素添加物(b3)等であるのが望ましい。

また水添共重合体(b4)は、上記のごとくビニル芳香族化合物及びブタジエンの共重合体を水素添加して得られる水添共重合体であるが、好ましくはビニル芳香族化合物がスチレンである水添スチレン・ブタジエン・ラバーが好ましい。特に、ポリプロピレン中に超微分散しうるタイプを使用するのが望ましい。

なお、共重合体(b)におけるビニル芳香族化合物としては、スチレン以外にも後記するものが使用可能である。

本発明において、層(I)は、ポリプロピレン系樹脂(a)5～40質量%、好ましくは15～35質量%、さらに好ましくは20～30質量%と、共重合体(b)95～60質量%、好ましくは85～65質量%、さらに好ましくは80～70質量%との樹脂組成物からなる層である。

本発明の多層チューブにおいては、基本的に基材層として層(I)を有することにより、当該多層チューブに柔軟性と耐キック性を付与することができる。す

なわち共重合体 (b) の含有量が 95 質量% を越えると、柔らかすぎてこしがなくなり、医療用チューブ鉗子でチューブを 15 時間閉止後、鉗子を外しても 3 秒以内にチューブ内側が貫通しにくく、またオートクレーブ滅菌 (121℃、20 分) などの加熱処理実施後、チューブ断面形状が変形しやすくなるなど、耐鉗子性、耐熱性に劣る。又これが、60 質量% 未満になると、樹脂組成物の弾性率が高くなって、チューブの柔軟性が低下し、チューブを折り曲げた時にキंक及び曲りぐせが生じやすく好ましくない。

また本発明において、基本的に接続層を形成すべき層 (II) は、ポリプロピレン系樹脂 (a) 45~100 質量% と共重合体 (b) 55~0 質量% の樹脂組成物からなる層である。

この層 (II) の組成は、目的により最適なものを選択することができる。すなわち、層 (II) を外層に用いる場合、ポリプロピレン系樹脂 (a) の含有量を 45 質量% 以上とすることにより、高圧蒸気滅菌時のチューブ同士や包装材料との間の膠着を防止できる。また本発明の多層チューブを溶剤、接着剤、熱融着などにより他の径の異なるチューブや射出成形品等の部品と接続する場合には、接着性の観点から、接続層 (外層及び／又は内層) となる層 (II) のポリプロピレン系樹脂 (a) を 70 質量% 以下とするのが好ましい。

一方、層 (II) を内層に用いる場合、ポリプロピレン系樹脂 (a) の含有量を 70 質量% 以上とすることにより、医療用鉗子等でチューブを閉止した後、鉗子を外した際に短時間で復元させ、液体の流路を確保することができる。また、本発明の多層チューブを血液回路、血液チューブなど、血液に接触して使用する場合には、抗血液凝固性などの血液親和性の観点から、血液と接触する層 (II) のポリプロピレン系樹脂 (a) の含有量は、70 質量% 以上が好ましい。このように層 (II) の最適組成は、用途によって適宜選択することができる。

本発明においては、共重合体 (b) は、より好ましくは、次のような水添ブロック共重合体 ((b1)~(b3)) 又は水添共重合体 (b4) であることが望ましい。

共重合体 (b) において、ビニル芳香族化合物の含有量は、10~40 質量% が望ましい。ビニル芳香族化合物の含有量が 10 質量% 未満では、機械的強度が

充分でないことがあり、また40質量%を超えると、熔融粘度が高くなり、ポリプロピレン系樹脂(a)との混合性が悪化して、成形加工上の制約を受けることがある。

また、水添ブロック共重合体(b1)のイソプレン重合体ブロック(B)において、1,2-結合と3,4-結合の含有量(以下、これをビニル結合含有量と称することがある。)は、10~75質量%とするのが好ましい。ビニル結合含有量があまりに少ないと、透明性の点で不十分であり、またあまりに多いと、ガラス転移温度が高くなりすぎ、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が損なわれる傾向がある。なお、共重合体(b1)においては、炭素-炭素二重結合の水素添加率があまりに小さいと、耐候性及び耐熱性が劣る傾向があるので、70%以上が水素添加されているものが好ましい。ここで透明性について言及したのは、本発明の多層チューブを医療用具に使用する場合、透明性に優れていることは、極めて望ましいことだからである。

水添ブロック共重合体(b2)としては、上記と同様の理由により、1,2-結合と3,4-結合の含有量が20~85%で、炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されたイソプレン・ブタジエン重合体ブロック(C)を有する水添ブロック共重合体を使用するのが好ましい。

また水添ブロック共重合体(b3)としても、同様の理由により、1,2-結合の含有量が30%以上で、炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されたブタジエン重合体ブロック(D)を有する水添ブロック共重合体を使用するのが好ましい。

共重合体(b)におけるビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられるが、これらの中でも特にスチレンが好ましい。

なお、このビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(A)の数平均分子量は、特に制限されないが、2,500~20,000の範囲内であるのが好ましい。

重合体ブロック (B)、(C) 及び (D) の数平均分子量は、特に制限されないが、それぞれ 10,000~200,000 の範囲内であるのが好ましい。なお、重合体ブロック (C) におけるイソプレンとブタジエンの重合形態は、特に制限がなく、ランダム、ブロック、テーパードなどいずれの形態であってもよい。

共重合体 (b) における各重合体ブロック ((B)、(C)、(D)) の結合様式は、特に制限はなく、線状、分岐状またはこれらの任意の組み合わせであってもよい。共重合体 (b) の分子構造の具体例としては、 $P(QP)_n$ 、 $(PQ)_n$ などを示すことができる。ここで P は、重合体ブロック (A)、Q は、重合体ブロック (B)、(C) 又は (D) を表し、n は、1 以上の整数である。

また、共重合体 (b) として、ジビニルベンゼン、錫化合物またはシラン化合物等をカップリング剤として得られる星型 (例えば、 $[(PQ)_m X]$ で表現されるもので、ここで P 及び Q は、それぞれ前記定義のとおりであり、m は、2 以上の整数、X は、カップリング剤の残基を表す。) の分子構造を有するものも使用可能である。

共重合体 (b) としては、上記の各種の分子構造を有するものを単独で使用してもよいし、また例えば、トリブロック型のものとジブロック型のものの混合物などのように異なる分子構造のものを 2 種以上併用してもよい。かかる共重合体 (b) の数平均分子量は、30,000~300,000 の範囲内にあるのが好ましい。

共重合体 (b) の製造方法としては、従来公知の製造方法を利用することができ、例えば、次の (イ) ~ (ハ) の方法で得られるブロック共重合体を水素添加する方法などが挙げられる。すなわち、

(イ) アルキルリチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族化合物を重合した後、共役ジエン化合物 (イソプレン、ブタジエン) 及びビニル芳香族化合物を逐次重合させる方法、

(ロ) ビニル芳香族化合物、続いて共役ジエン化合物を重合し、得られたブロック共重合体をカップリング剤を用いてカップリングする方法、及び

(ハ) ジリチウム化合物を開始剤として共役ジエン化合物を重合した後、ビニル

芳香族化合物を逐次重合させる方法等である。

上記の方法において、開始剤であるアルキルリチウム化合物としては、アルキル基の炭素数が1～10である化合物が使用されるが、中でもメチルリチウム、エチルリチウム、ベンチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウムが好ましい。また、ブロック共重合体をカップリングするためのカップリング剤としては、例えば、ジクロロメタン、ジブロムメタン、ジクロロエタン、ジブロムエタン、ジブロムベンゼン、四塩化錫等のハロゲン化合物；安息香酸フェニル、酢酸エチル等のエステル化合物；ジビニルベンゼン、各種シラン化合物などが挙げられる。さらに、開始剤であるジリチウム化合物としては、例えば、ナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

上記の開始剤又はカップリング剤の使用量は、所望とするブロック共重合体の分子量に応じて適宜決定されるが、通常、重合に用いられる全モノマー100重量部に対し、開始剤は0.01～0.2重量部、カップリング剤は、0.04～0.8重量部となる範囲内で使用される。

また、重合体ブロック(B)～(D)におけるビニル結合含有量は、重合の際に共触媒としてルイス塩基を用いることによって制御することができる。かかるルイス塩基としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下、これをTMEDAと略称する。）、N-メチルモルホリン等のアミン系化合物などが挙げられる。ルイス塩基の使用量は、重合開始剤におけるリチウム原子1モル当り0.1～1,000モルとなる範囲内の量である。

重合の際には、重合開始剤に対して不活性な有機溶媒を溶媒として用いることが好ましい。かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数が6～12の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン等の芳香族炭化水素を使用することが望ましい。重合は、上記(イ)～(ハ)のいずれの重合法による場合でも、通常0～80℃の温度範囲で行われ、

反応時間は、通常0.5～50時間である。

次に、上記の方法によって得られたブロック共重合体は、例えば、反応に不活性な溶媒に溶解した状態で公知の水添触媒を用いて分子状態の水素を反応させる方法などの公知の方法によって、水添ブロック共重合体（b1）、（b2）又は（b3）とされる。ここで使用される水添触媒としては、ラネーニッケル、Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属を、カーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルトなどの第VIII族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ一系の触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛又はマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などが用いられる。

水素添加は、通常、水素圧が常圧～20MPa、反応温度が常温～250℃の範囲内で行われる。反応時間は、通常0.1～100時間である。以上のごとくして水素添加によって得られた共重合体（b）は、（i）反応混合液をメタノール等により凝固させた後、加熱あるいは減圧乾燥させるか、（ii）反応液を沸騰水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストリッピングを施した後、加熱あるいは減圧乾燥すること等により取得される。

本発明の多層チューブにおいて層（I）は、25℃の弾性率（層そのものの弾性率）が30MPa以下であることが好ましい。また、層（I）及び層（II）の厚さ1mmのヘイズは、25%以下であることが好ましい。さらに、本発明の多層チューブは、キンクせず半径20mmの弧を形成することができるものが好ましい。

本発明の多層チューブは、そのまま使用されることもあるが、当該多層チューブの外表面及び／又は内表面を形成する層（II）を接続層とし、これに他の異径のチューブや、コネクター又はジョイント類とを接続して使用するのが実用的であり、好ましい。かかる接続は、溶剤又は熱溶着による接続の他に、接着剤で接着して接続するものであってもよい。

また、本発明の多層チューブは、当該多層チューブを121℃、20分のオートクレーブ滅菌を実施後、当該多層チューブの最外層同士の癒着部分のせん断剥離強度が35N以下であり、かつ当該多層チューブの最外層と滅菌袋の最内層を構成するポリプロピレンなどのポリオレフィンとの癒着部分の180°剥離強度が5N以下であるものが好ましい。なお、本発明でいう180°剥離強度とは、JIS K6854に規定された試験方法で測定されるものである。

本発明の多層チューブは、体外循環用の回路などの医療用のチューブとして好適であり、医療用チューブ鉗子で15時間閉止後、鉗子を外して3秒以内にチューブ内側が貫通するものが好ましい。

本発明の多層チューブを構成する樹脂組成物は、その性質を損なわない範囲内で酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、結晶核剤等の各種添加剤を配合することができる。これらの添加剤の使用量は、通常、樹脂組成物100質量部に対して0.01～5質量部の範囲である。

また、多層チューブを構成する樹脂組成物には、発明の趣旨を損なわない範囲内であれば、例えば、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添スチレン-イソプレンランダム共重合体、ブチルゴム、ポリイソブチレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン系ゴム、ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体及びこれらのアイオノマー、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、アタクチックポリプロピレン等の他のポリマーを配合することができ、過酸化物等を用いた通常の架橋方法により架橋して使用することも可能である。

本発明の多層チューブを構成する樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂(a)及び共重合体(b)、さらに所望により上記添加剤等を単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどの混練機を用いて調製することができる。このようにして得られた樹脂組成物は、共押出成形又はコーティングによって、多層チューブに成形することができる。

本発明の多層チューブは、柔軟性、透明性、耐キック性、耐鉗子性及び耐熱性

に優れる。すなわち、例えば具体的には、①光学式気泡検知器を用いた場合、1 mLの単独気泡が300 mL／分の流速で確認でき、②各層の組成物の厚さ1 mmのヘイズが25%以下であり、③半径20 mmの弧を描いても折れ曲がらず、④医療用チューブ鉗子で15時間閉止後、鉗子を外して3秒以内にチューブ内側が貫通し、しかも⑤オートクレーブ滅菌（121℃、20分）を実施後、チューブの最外層同士の癒着部分のせん断剥離強度が35 N以下であり、かつチューブの最外層と最内層ポリプロピレンの滅菌袋との癒着部分の180°剥離強度が5 N以下であるものである。

以下、添付図面を参照しながら本発明の実施の形態の一例について説明する。第1図は、本発明の多層チューブの横断面図であり、第2図及び第3図は、本発明の多層チューブを、他の径の異なるチューブや射出成形部品等の接続部材に接続した医療用具の一部拡大縦断面図である。なお、本発明における射出成形部品とは、本発明の多層チューブと接続可能な管状部材を言い、例えばコネクタやジョイント等が含まれる。

多層チューブ1は、第1図（1）においては、内層3を形成する層（I）及び外層5を形成する層（II）からなる2層チューブであり、第1図（2）においては、外層5を形成する層（I）及び内層3を形成する層（II）からなる2層チューブである。さらに第1図（3）においては、層（I）が中間層7を形成し、層（II）が内層3と外層5を形成した3層チューブである。

第2図は、第1図（1）の2層チューブ1と他の径の異なるチューブや射出成形部品等の接続部材50と接続する状態を示しており、外層5を形成する層（II）と接続部材50の内壁面55とを接続することができる。ここで「接続」とは、すでに述べたように、溶剤による接続や熱溶着による接続を意味する。熱溶着による接着とは、電熱等による熱溶着、高周波溶着、熱風加熱溶着等が適用できるが、これに限られるものでなく、他の熱溶着を用いてもよい。第3図は、同様にして第1図（2）の2層チューブと接続部材50との接続状態であり、内層3を形成する層（II）と接続部材50の外壁面57とを同様に溶剤により接続するか、又は熱溶着により接続している。

2層チューブの場合、層（I）と層（II）の両者の厚さ比率は、層（I）／層

(II) = 940 ~ 980 / 60 ~ 20 であるのが好ましい。これは、層 (I) を層 (II) に対して充分厚く構成することにより、チューブ全体に柔軟性と耐キンク性を付与するためである。すなわち、層 (I) が 940 未満 (層 (II) が 60 を越える場合) では、チューブの肉厚が薄くなりキンクが発生しやすくなる。また層 (I) が 980 を越える (層 (II) が 20 未満の場合) と、あまりに肉厚となり剛性が大きくなりすぎてチューブの柔軟性が低下しやすくなり、さらに層 (II) が薄くなりすぎて溶剤接着または熱溶着に好適に適用できなくなる傾向がある。

3層チューブの場合、層 (I) と二つの層 (II) との三者の厚さの比率は、層 (II) / 層 (I) / 層 (II) = 20 ~ 30 / 940 ~ 960 / 20 ~ 30 であることが好ましい。層 (I) が 940 未満 (層 (II) が 30 を越える場合) では、チューブの肉厚が薄くなりキンクが発生しやすくなる。また、層 (II) が 20 未満 (層 (I) が 960 を越える場合) では、層 (II) が薄くなりすぎて溶剤接着または熱溶着に適用しにくくなる。

以上のごとく、本発明の多層チューブは、これを構成部材として他の異径のチューブや射出成形部品等の部材に接続することにより血液回路、血液バッグ、カテーテル等の医療用具を好適に形成することができる。

本発明の多層チューブは、上記の特性を生かして、例えば、人工腎臓透析用血液回路、血漿交換用血液回路、腹水濾過濃縮用回路等の体外循環用回路に使用される。また、本発明の多層チューブは、上記の体外循環用回路の他に、例えば、血液チューブ、輸液チューブ、カテーテル又はバルーンカテーテルなどの各種医療用具、ホースなどの工業用途、農林水産業用途、家庭用途など優れた柔軟性及び透明性が要求される分野においても使用することができる。

実施例

以下、実施例により本発明を説明する。なお、特に断りなき限り、%は質量%を示す。

以下の参考例 1 ~ 2、実施例 1 ~ 5、比較例 1 において、多層チューブについての、滅菌時のチューブ同士の粘着性、キンク性、接着性は以下の評価方法によった。

(滅菌時の粘着性)

チューブ同士が密着するように紙テープで固定し、121℃で20分間、オートクレーブ滅菌を行い、チューブ同士のせん断剥離抵抗を測定した。

(キंक発生半径)

20cmのチューブの両端を治具に固定し、徐々に治具の間隔を狭めていき、チューブの折れ曲がりが発生したところの寸法をとり、曲率半径を算出した。

(溶剤接着性)

内径φ6.8mmの接着層と同一処方のチューブをTHFで接着、24時間後の引張強度を測定した。

〔参考例1〕(層(II)の配合比率の設定)

層(II)にポリプロピレン(F327)とスチレン-イソプレン-スチレン系水添ブロック共重合体(HVS-3)を表1の比率で配合して外径φ6.8mmチューブを作製し、チューブの滅菌時における粘着の強度と溶剤による接着強度を調べた。結果を表1に示す。

表1

PP(a)/共重合体(b)の 配合比率	チューブ同士の粘着	異径チューブとの接着強度
100/0	粘着なし	6 N
70/30	10 N未満	90 N
50/50	34 N	97 N
40/60	36 N	105 N

表1の結果より、ポリプロピレン系樹脂(a)と共重合体(b)の配合比率において、ポリプロピレン系樹脂(a)の配合比が70以下(共重合体(b)が30以上)では異径チューブとの接着強度は90N以上で良好であるが、ポリプロピレン系樹脂(a)が40以下(共重合体(b)が60以上)ではチューブ同士の粘着が36N以上になるので好ましくない。

また、ポリプロピレン系樹脂(a)の配合比が70を超えると(共重合体(b)が30未満)、チューブ同士の粘着は10N未満で良好であるが異径チューブ

の接着強度が90N未満となり好ましくない。

従って、滅菌時のチューブ同士の粘着を防止し、かつ異径チューブとの溶剤接着強度を保つためには、ポリプロピレン系樹脂(a)と共重合体(b)の配合比は70/30～45/55に設定するのが好ましいことがわかる。

〔実施例1～5及び比較例1〕

ポリプロピレン系樹脂(a)として市販のポリプロピレン〔F327(商品名)、グランドポリマー社製、曲げ弾性率(JIS K7203):780MPa〕を使用し、共重合体(b)として市販の水添スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体〔クレイトンG G1652(商品名)、シェル化学社製〕、水添イソプレン共重合体〔ハイブラーHVS-3(商品名)、クラレ社製〕、水添スチレンブタジエンラバー〔ダイナロン1320P(商品名)、JSR社製〕を使用した。

これらのポリプロピレン系樹脂(a)及び共重合体(b)をそれぞれ表2の配合組成のように配合して樹脂組成物を作成した。

前記樹脂組成物を用いて、共押出成形により層(II)(外層)/層(I)(中間層)/層(II)(内層)よりなる3層チューブを作成した。

3層チューブのサイズは、外径φ7mm、肉厚1mmで、層(I)と層(II)の厚さの比率は、表2に記載の通りである。

前記多層チューブを用いて滅菌時のチューブ同士の粘着性、キンク性、接着性を測定した結果を表2に示す。

表2から明らかなように、本発明の実施例1～実施例5の3層チューブは、医療用チューブとして要求される前記性能(a)から(c)をほぼ満たしているのに対し、比較例1のように層(II)の配合組成において、ポリプロピレンの配合比率を少なくし、共重合体(b)の配合比率を多くすると滅菌時の粘着性が増加する。

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
配合比率 (%)	層(I)	(a)PP F327 20% (b)クレイトン G G1652 80%	(a)PP F327 20% (b)ハイテラ HVS-3 80%	(a)PP F327 20% (b)タフロン 1320P 80%
	層(II)	(a)PP F327 50% (b)クレイトン G G1652 50%	(a)PP F327 50% (b)ハイテラ-HVS-3 50%	(a)PP F327 50% (b)タフロン 1320P 50%
厚さの 比率	層(I)	940	940	940
	層(II)	30X2	30X2	30X2
	層(II)	30×2	30×2	30×2
滅菌時の粘着性		3～3.4	3～3.4	3～3.5
キंक発生半径		17 mm	17mm	16mm
溶剤接着性		90～120N	90～120N	90～110N
		実施例 4	実施例 5	比較例 1
配合比率 (%)	層(I)	(a)PP F327 20% (b)ハイテラ HVS-3 80%	(a)PP F327 20% (b)クレイトン G G1652 80%	(a)PP F327 20% (b)ハイテラ HVS-3 80%
	層(II)	(c)PP F327 50% (d)ハイテラ HVS-3 50%	(a)PP F327 100%	(a)PP F327 40% (b)ハイテラ HVS-3 60%
厚さの 比率	層(I)	800	940	940
	層(II)	100×2	30×2	30×2
滅菌時の粘着性		3～3.4	粘着なし	3.4～3.8
キंक発生半径		23mm	37mm	17mm
溶剤接着性		90～110N	10N未満	90～110N

以下の参考例 2～4、実施例 6～16、比較例 2～3において、重合体のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量及び水素添加率、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性、透明性、ならびにチューブの透明性、耐キंक性、耐鉗子性及び耐熱性はそれぞれ以下の方法により求めた。

(スチレン含有量)

重合に使用した各モノマー成分の質量から算出した。

(数平均分子量)

GPC測定によりポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) を求めた。

(ビニル結合含有量)

水添前のブロック共重合体を、重水素化クロロホルム ($CDCl_3$) に溶解して 1H -NMR スペクトルを測定し、1, 2-結合及び3, 4-結合に対応するピークの大きさからビニル結合含有量を算出した。

(水素添加率)

水素添加前後におけるブロック共重合体のヨウ素価を測定し、その測定値より算出した。

(樹脂組成物の柔軟性)

長さ30 mm、幅5 mm、厚さ1 mmの試験片を作製し、温度依存性の動的粘弾性を測定した。25 °Cの弾性率を採用した。測定条件は、引張りモード（正弦波歪、振幅変位；10 μ m、周波数；1 Hz）、チャック間距離；20 mm、測定温度範囲；-100 ~ 150 °C、昇温速度；3 °C/分である。

(樹脂組成物の透明性)

厚さ1 mmのシートを作製し、JIS K7105に規定された方法に準拠してヘイズメーターによりヘイズ値を測定し、樹脂組成物の透明性の指標とした。

(チューブの透明性)

チューブ内を水で満たした時、チューブ内の気泡を目視で確認できる程度を透明性の指標とした。

(チューブの耐キンク性)

長さ20 cmのチューブをU字に曲げて、約1分間放置後、チューブのキンクの有無を確認し、チューブの曲率半径をRゲージにて測定し、キンクが発生しない最低の曲率半径を耐キンク性の指標とした。

(チューブの耐鉗子性)

生理食塩液を満たしたチューブを医療用チューブ鉗子で15時間閉止後、鉗子を外しチューブ内側が貫通する時間を測定し、チューブの耐鉗子性の指標とした。

(チューブ/チューブ間の耐熱膠着性)

長さ10cmの2本のチューブを5cm平行に重ねて紙テープで縛り、オートクレーブ滅菌（121℃、20分）実施後、縛った紙テープを除き、せん断剥離強度を測定し、チューブ／チューブ間の癒着力を耐熱膠着性の指標とした。せん断剥離強度は、引張試験機にてテストスピード100mm／分の条件で最大値を採用した。

（チューブ／フィルム間の耐熱膠着性）

長さ10cmのチューブを滅菌袋（ホギ社製）に入れ、オートクレーブ滅菌（121℃、20分）実施後、フィルムの180°剥離強度を測定し、チューブ／フィルム間の癒着力を耐熱膠着性の指標とした。せん断剥離強度は、引張試験機にてテストスピード100mm／分の条件で平均値を採用した。

〔参考例2〕（共重合体1の製造）

乾燥した窒素で置換された耐圧容器中、溶媒としてシクロヘキサンを用い、かつ重合開始剤としてs-ブチルリチウムを用いて60℃でスチレンを重合した後、ルイス塩基としてTMEDAを加え、次いでイソプレン及びスチレンを順次重合させてスチレンーイソプレンーすチレン型のブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を、シクロヘキサン中、Pd/Cを触媒として、2MPaの水素雰囲気下で水素添加を行い、水添ブロック共重合体を得た（以下、参考例2で得られた水添ブロック共重合体を共重合体1と略称する）。得られた共重合体1のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量及び水素添加率を表3に示す。

〔参考例3〕（共重合体2の製造）

参考例2と同様にして、シクロヘキサン溶媒中、s-ブチルリチウム及びTMEDAを用いて、スチレン、イソプレンとブタジエンの混合物〔イソプレン／ブタジエン＝60／40（質量比）〕及びスチレンを順次重合させ、スチレンー（イソプレン／ブタジエン）ーすチレン型のブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を、参考例2と同様にして水素添加することにより、水添ブロック共重合体を得た（以下、参考例3で得られた水添ブロック共重合体を共重合体2と略称する）。得られた共重合体2のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量及び水素添加率を表3に示す。

〔参考例 4〕（共重合体 3 の製造）

参考例 2 と同様にして、シクロヘキサン溶媒中、s-ブチルリチウム及び T M E D A を用いて、スチレン、ブタジエン及びスチレンを順次重合させ、スチレン-ブタジエン-スチレン型のブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を、参考例 2 と同様にして水素添加することにより、水添ブロック共重合体 3 を得た（以下、参考例 4 で得られた水添ブロック共重合体を共重合体 3 と略称する）。得られた共重合体 3 のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量及び水素添加率を表 3 に示す。

表 3

	共重合体 No.	水添前の 分子構造 (注)	スチレン 含有量 (%)	数平均 分子量 ($\times 10^4$)	ビニル 結合含有量 (モル%)	水素 添加率 (%)
参考例 2	1	A-B-A	20	10.3	55	80
参考例 3	2	A-C-A	20	10.8	60	82
参考例 4	3	A-D-A	20	10.5	72	83

(注) A : ポリスチレンブロック

B : ポリイソプレレンブロック

C : ポリ (イソプレレン・ブタジエン) ブロック

D : ポリブタジエンブロック

〔実施例 6～9〕及び〔比較例 2～3〕

ポリプロピレン系樹脂 (a) として、市販のブロックタイプのポリプロピレン〔BC 1 B (商品名)、日本ポリケム社製〕、ランダムタイプのポリプロピレン〔J 2 1 5 W (商品名)、グランドポリマー社製〕、ホモタイプのポリプロピレン〔MA 3 (商品名)、日本ポリケム社製〕、共重合体 (b) として参考例 2 で得た共重合体 1、参考例 3 で得た共重合体 2、参考例 4 で得た共重合体 3、及び市販の水添スチレンブタジエンラバー〔ダイナロン 1 3 2 0 P (商品名)、J S R 社製〕を使用した。

これらのポリプロピレン系樹脂 (a) 及び共重合体 (b) をそれぞれ表 4 に示す割合 (質量比) で、二軸押出機により 230℃ で混練して樹脂組成物を得た。

表 4

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
層(I) (厚さ1mm)	(a)PP BC1B(5%) (b)共重合体No.1(95%)	(a)PP J215W(40%) (b)共重合体No.2(60%)	(a)PP J215W(20%) (b)共重合体No.3(80%)	(a)PP MA3(30%) (b)ダイナロン1320P(70%)
層(II) 内層 (厚さ30μm)	(a)PP BC1B(90%) (b)共重合体No.1(10%)	なし	なし	なし
層(II) 外層 (厚さ30μm)	なし	(a)PP J215W(80%) (b)共重合体No.2(20%)	(a)PP J215W(50%) (b)共重合体No.3(50%)	(a)PP MA3(100%)
チューブの柔軟性 ^{*1}	◎	○	◎	◎
層(I)の弾性率	8.5MPa	50MPa	11MPa	15MPa
チューブの透明性 ^{*2}	○	○	○	○
層(I)のへイズ(%)	2%	5%	4%	4%
層(II)のへイズ(%)	20%	16%	7%	25%
耐キンク性 ^{*3}	○ 12mm	○ 12mm	○ 11mm	○ 13mm
備考	なし	なし	なし	なし
	比較例2	比較例3		
層(I) (厚さ1mm)	(a)PP BC1B(3%) (b)共重合体No.1(97%)	(a)PP J215W(50%) (b)共重合体No.2(50%)		
層(II) 内層 (厚さ30μm)	(a)PP BC1B(90%) (b)共重合体No.1(10%)	なし		
層(II) 外層 (厚さ30μm)	なし	(a)PP J215W(80%) (b)共重合体No.2(20%)		
チューブの柔軟性 ^{*1}	◎	×		
層(I)の弾性率	8MPa	100MPa		
チューブの透明性 ^{*2}	○	○		
層(I)のへイズ(%)	1%	7%		
層(II)のへイズ(%)	20%	16%		
耐キンク性 ^{*3}	○ 12mm	○ 15mm		
備考	チューブ断面が楕円に 変形	柔軟性不足		

(注) *1:チューブの柔軟性の判断基準は層(I)の弾性率が、◎:30MPa未満、○:30~100MPa、×:100MPa超

*2:チューブの透明性の判断基準は○:気泡が確認できる、×:気泡が確認できない

*3:チューブの耐キンク性の判断基準は、キンクが発生する最大半径が○:20mm未満、×:20mm以上

得られた樹脂組成物を230℃で外径5.6mm、内径3.3mmの2層チューブに成形し、柔軟性、透明性、耐キック性、耐熱接着性及び耐鉗子性の評価を行った。結果を表4に示す。

表4より、実施例6～実施例9の多層チューブは、柔軟性、透明性、及び耐キック性が良好であるのに対し、比較例2のように層(I)のポリプロピレン系樹脂の割合が少ないとチューブ成形が困難となり、断面が楕円に変形することがわかる。また、比較例3のように層(I)のポリプロピレン系樹脂の割合が多いとチューブの柔軟性が不足する。

〔実施例10～13〕

ポリプロピレン系樹脂(a)として市販のランダムタイプのポリプロピレン〔J215W(商品名)、グラントポリマー社製〕を、共重合体(b)として参考例2で得た共重合体1を使用した。

これらのポリプロピレン系樹脂(a)及び共重合体(b)をそれぞれ表5に示す割合(質量比)で、二軸押出機により230℃で混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を230℃で外径5.6mm、内径3.3mmの、第1図(3)に相当するような3層チューブに成形し、柔軟性、透明性、耐キック性、耐熱接着性、及び耐鉗子性の評価を行った。結果を表5に示す。表5より、実施例10～実施例13の多層チューブは、柔軟性、透明性、耐キック性、耐熱接着性及び耐鉗子性が良好であることがわかる。

〔実施例14〕

実施例8と同じ2層構成のチューブで外径8mm、内径6mmの2層チューブ及び実施例10と同じ3層構成のチューブで外径6mm、内径4mmの3層チューブをそれぞれ作製し、これらのチューブをテトラヒドロフランにより溶剤接着を行った。この部分の引張り接着強度は、130Nであり、強固な接続が可能であった。

表 5

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
層(I) (厚さ1mm)	(a)PP J215W(20%) (b)共重合体No.1(80%)	(a)PP J215W(20%) (b)共重合体No.1(80%)	(a)PP J215W(20%) (b)共重合体No.1(80%)	(a)PP J215W(20%) (b)共重合体No.1(80%)
層(II) 内層 (厚さ30 μ m)	(a)PP J215W(60%) (b)共重合体No.1(40%)	(a)PP J215W(60%) (b)共重合体No.1(40%)	(a)PP J215W(40%) (b)共重合体No.1(60%)	(a)PP J215W(100%)
層(II') 外層 (厚さ30 μ m)	(a)PP J215W(50%) (b)共重合体No.1(50%)	(a)PP J215W(40%) (b)共重合体No.1(60%)	(a)PP J215W(70%) (b)共重合体No.1(30%)	(a)PP J215W(60%) (b)共重合体No.1(40%)
チューブの柔軟性*1	◎	◎	◎	◎
層(I)の弾性率	12MPa	12MPa	12MPa	12MPa
チューブの透明性*2	○	○	○	○
層(I)のへイズ(%)	3%	3%	3%	3%
層(II)のへイズ(%)	11%	11%	5%	25%
層(II')のへイズ(%)	7%	5%	14%	11%
耐キンク性*3	○ 12mm	○ 11mm	○ 15mm	○ 13mm
耐熱膠着性*4	◎	○	◎	◎
せん断剥離強度 チューブ/チューブ	34N	37N	14N	20N
180度剥離強度 チューブ/フィルム	2N	10N	1N	2N
耐鉗子性*5	○ 3秒	○ 3秒	○ 15秒	◎ 2秒
備考	なし	なし	なし	なし

(注)*1:チューブの柔軟性の判断基準は層(I)の弾性率が、◎:30MPa未満、○:30~100MPa、×:100MPa超

*2:チューブの透明性の判断基準は○:気泡が確認できる、×:気泡が確認できない

*3:チューブの耐キンク性の判断基準は、キンクが発生する最大半径が○:20mm未満、×:20mm以上

*4:チューブの耐熱膠着性の判断基準は、

チューブ/チューブの癒着のせん断剥離強度が◎:35N未満、○:35~40N、×:40N超

チューブ/フィルムの癒着の180°剥離強度が○:10N未満、×:10N以上、

*5:チューブの耐鉗子性の判断基準は、貫通時間が、◎:3秒未満、○:3~120秒、×:120秒超

〔実施例15〕

実施例10で作製した3層チューブを用いて、透析用の血液回路を作製した。この3層チューブとコネクターとの接続は、強固であった。この血液回路の3層チューブの部分を医療用チューブ鉗子で15時間閉止後、鉗子を外すと3秒以内にチューブ内側が貫通した。この3層チューブは、柔軟性、透明性、耐キンク性、耐鉗子性、耐熱膠着性に優れ、医療用具、医療用チューブ、特に体外循環用の

回路に使用した場合、実用レベルであることが示された。

〔比較例 4〕

ポリプロピレン系樹脂 (a) として市販のポリプロピレン〔F 3 2 7 (商品名)、グラントポリマー社製〕を、共重合体 (b) として参考例 2 で得た共重合体 1 を層 (I) (中間層) 及び層 (II) の外層に使用し、層 (II) の内層には、高密度ポリエチレン〔H J 4 9 0 (商品名)、日本ポリケム社製〕を使用して、表 6 に示す構成の 3 層チューブを作成した。高圧蒸気滅菌後に鉗子で 1 5 時間閉止した後の開通時間は 1 2 0 秒以上であった。

表 6

	比較例 4
層 (I) (厚さ 1 mm)	(a)PP F327 (30%) (b)共重合体 No.1 (70%)
層(II)内層 (厚さ 3 0 μ m)	高密度ポリエチレン HJ490
層(II)外層 (厚さ 3 0 μ m)	(a)PP F327 (50%) (b)共重合体 No.1 (50%)

産業上の利用可能性

本発明により、柔軟性、透明性、耐キック性、耐鉗子性、耐熱性、耐熱膠着性及び接着性に優れ、可塑剤の溶出がなく、しかも、焼却した際に有毒ガスを発生させることのない多層チューブが提供される。

本発明の多層チューブは、これをそのまま、または構成部材として含む血液チューブ、血液バッグ、輸液バッグ、輸液チューブ、血液回路、カテーテル等の医療用具、特に体外循環用回路として好適に使用される。また、医療用途に限らず、ホース、チューブとして、産業用途、一般家庭用途などあらゆる用途へ適用することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 2以上の層から構成される多層チューブであって、

当該層の少なくとも1層は、

ポリプロピレン系樹脂(a) 5～40質量%と、

ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(A)とイソプレン重合体ブロック(B)からなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体(b1)、

ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(A)とイソプレン及びブタジエンの重合体ブロック(C)からなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体(b2)、

ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(A)とブタジエン重合体ブロック(D)からなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体(b3)、並びに、

ビニル芳香族化合物及びブタジエンの共重合体を水素添加して得られる水添共重合体(b4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体(b) 95～60質量%との樹脂組成物からなる層(I)であり、

他の少なくとも1層は、

ポリプロピレン系樹脂(a) 45～100質量%と、

上記共重合体(b) 55～0質量%との樹脂組成物からなる層(II)であり、かつ

上記層(I)が内層及び外層の一方の層を形成し、上記層(II)が他方の層を形成するか、又は層(I)が中間層を形成し、層(II)が内層及び外層を形成することを特徴とする多層チューブ。

2. 前記多層チューブが2層チューブであり、前記層(I)が内層を、前記層(II)が外層を形成するか、又は層(I)が外層を、層(II)が内層を形成する請求項1に記載の多層チューブ。

3. 前記2層チューブにおいて、各層の厚さの比率が層(I)/層(II) = 940～980/60～20である請求項2に記載の多層チューブ。

4. 前記層 (II) がポリプロピレン系樹脂 (a) 45～70質量%と共重合体 (b) 55～30質量%との樹脂組成物からなる層 (II-1) である請求項1～3のいずれかに記載の多層チューブ。
5. 前記層 (II) が、ポリプロピレン系樹脂 (a) 70～100質量%と共重合体 (b) 30～0質量%との樹脂組成物からなる層 (II-2) である請求項1～3のいずれかに記載の多層チューブ。
6. 前記多層チューブが3層チューブであり、前記層 (I) が中間層を形成し、前記層 (II) が内層および外層を形成する請求項1に記載の多層チューブ。
7. 前記3層チューブにおいて、各層の厚さの比率が外層/中間層/内層=20～30/940～960/20～30である請求項6に記載の多層チューブ。
8. 前記層 (II) がポリプロピレン系樹脂 (a) 45～70質量%と共重合体 (b) 55～30質量%との樹脂組成物からなる層 (II-1) である請求項6または7に記載の多層チューブ。
9. 前記3層チューブにおいて、前記外層がポリプロピレン系樹脂 (a) 45～70質量%と共重合体 (b) 55～30質量%との樹脂組成物からなる層 (II-1) であり、
前記中間層がポリプロピレン系樹脂 (a) 5～40質量%と共重合体 (b) 95～60質量%との樹脂組成物からなる層 (I) であり、かつ
前記内層がポリプロピレン系樹脂 (a) 70～100質量%と共重合体 (b) 30～0質量%との樹脂組成物からなる層 (II-2) である請求項6～8のいずれかに記載の多層チューブ。
10. 前記水添ブロック共重合体 (b1) において、ビニル芳香族化合物の含有量が10～40質量%であり、イソプレン重合体ブロック (B) の1, 2-結合と3, 4-結合の含有量が10～75モル%であり、かつ、炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されている請求項1～9のいずれかに記載の多層チューブ。
11. 前記水添ブロック共重合体 (b2) において、ビニル芳香族化合物の含有量が10～40質量%であり、重合体ブロック (C) のイソプレン及びブタジ

エンの重量比が5／95～95／5であり、1，2－結合と3，4－結合の含有量が20～85モル％であり、かつ、炭素－炭素二重結合の70％以上が水素添加されている請求項1～9のいずれかに記載の多層チューブ。

12． 前記水添ブロック共重合体（b3）において、ビニル芳香族化合物の含有量が10～40質量％であり、ブタジエン重合体ブロック（D）の1，2－結合の含有量が30モル％以上であり、かつ、炭素－炭素二重結合の70％以上が水素添加されている請求項1～9のいずれかに記載の多層チューブ。

13． 前記ビニル芳香族化合物がスチレンである請求項1～12のいずれかに記載の多層チューブ。

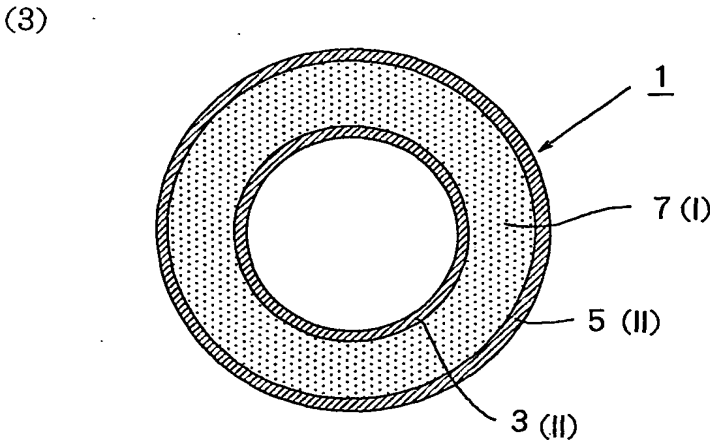
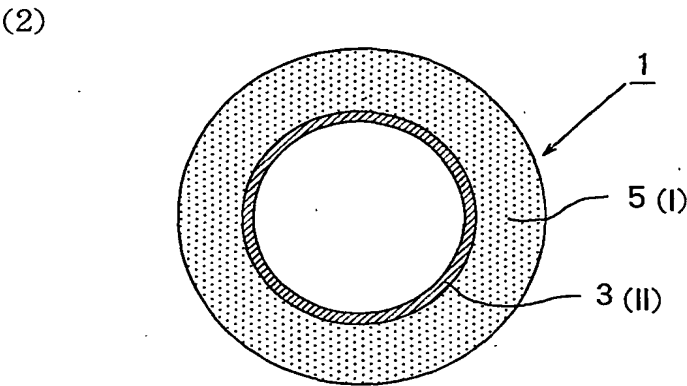
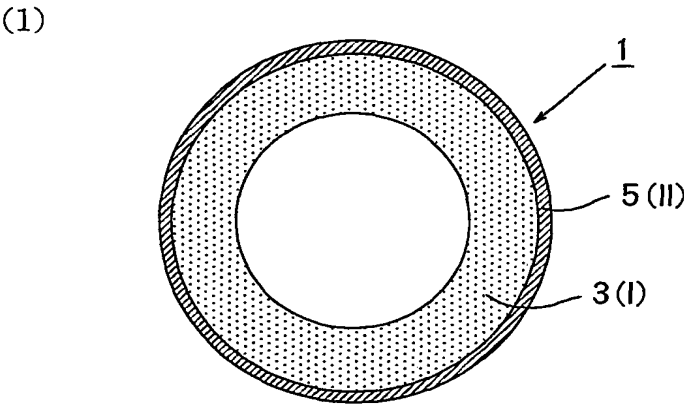
14． 前記多層チューブが医療用多層チューブである請求項1～13のいずれかに記載の多層チューブ。

15． 前記多層チューブが体外循環用の回路を形成するものである請求項14に記載の多層チューブ。

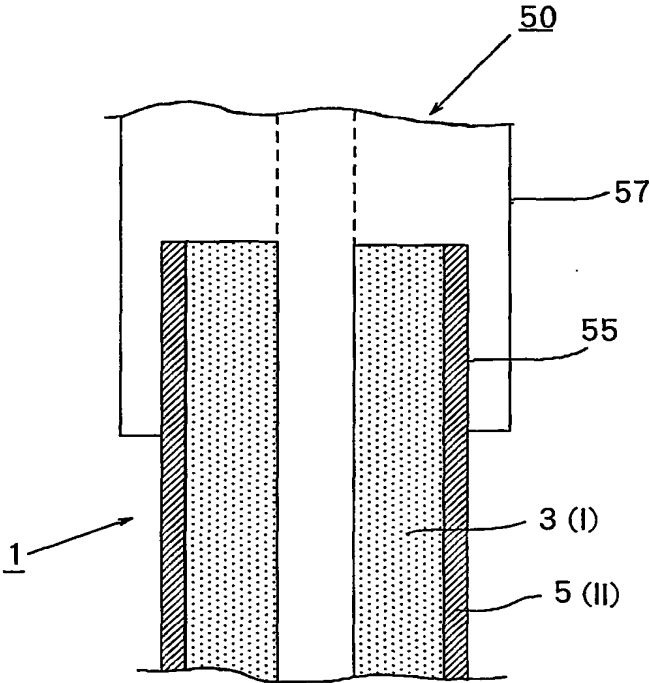
16． 前記層（I）のポリプロピレン系樹脂（a）の曲げ弾性率が200～400MPaであり、前記層（II）のポリプロピレン系樹脂（a）の曲げ弾性率が500～900MPaである請求項1～15のいずれかに記載の多層チューブ。

17． 請求項1～16のいずれかに記載の多層チューブを他の部材に接続してなる医療用具。

第1図

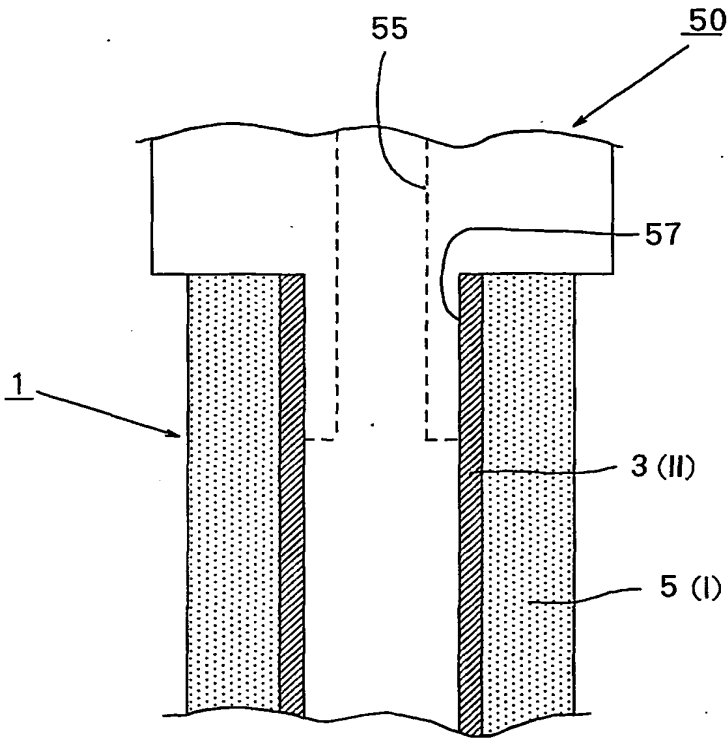


第2図





第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ F16L11/04, A61L29/04, A61L29/12,
B32B 1/08, A61M25/00, A61L31/04, A61L31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ F16L11/04, A61L29/04, A61L29/12,
B32B 1/08, A61M25/00, A61L31/04, A61L31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-132739 A (Terumo Corporation), 07 May, 1992 (07.05.92), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP 9-254339 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 9-103493 A (Fresenius AG), 22 April, 1997 (22.04.97), Full text; Figs. 1 to 3 & DE, 19534413, C & AU, 6430096, A & AU, 6430096, A1 & BR, 9603731, A	1-19
A	JP 9-123314 A (Fresenius AG), 13 May, 1997 (13.05.97), Full text; Figs. 1 to 2 & DE, 19534455, C & DE, 19534455, C1 & AU, 6213496, A & EP, 765740, A2 & BR, 9603732, A & US, 5928744, A1	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 December, 2000 (18.12.00)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/04、A61L29/04、A61L29/12、
B32B 1/08、A61M25/00、A61L31/04、A61L31/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/04、A61L29/04、A61L29/12、
B32B 1/08、A61M25/00、A61L31/04、A61L31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-132739, A (テルモ株式会社) 07. 5月. 1992 (07. 05. 92) 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 9-254339, A (日本合成ゴム株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18. 12. 00

国際調査報告の発送日 26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
溝渕 良一
電話番号 03-3581-1101 内線 3360

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-103493, A (プレゼニウス アクチェンゲゼ ルシャフト) 22. 4月. 1997 (22. 04. 97) 全文, 図1-3 &DE, 19534413, C & AU, 6430096, A &AU, 6430096, A1 & BR, 9603731, A	1-19
A	JP, 9-123314, A (プレゼニウス アクチェンゲゼ ルシャフト) 13. 5月. 1997 (13. 05. 97) 全文, 図1-2 &DE, 19534455, C & DE, 19534455, C1 &AU, 6213496, A & EP, 765740, A2 &BR, 9603732, A & US, 5928744, A1	1-19